

JP 63-33775B

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-007332

(43)Date of publication of application : 14.01.1986

(51)Int.Cl. C08G 75/02

(21)Application number : 59-126725

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.06.1984

(72)Inventor : IIZUKA HIROSHI
IWASAKI TAKAO
KATSUTO TAKAYUKI
SHIINKI YOSHIYA

(54) PRODUCTION OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYARYLENE SULFIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyarylene sulfide having high molecular weight, economically, by reacting an alkali metal sulfide with a dihalo-aromatic compound in two steps, and drastically changing the amount of existing water and the polymerization temperature between the former polymerization stage and the latter polymerization stage.

CONSTITUTION: 1mol of an alkali metal sulfide (e.g. lithium sulfide) and 0.9W 1.1mol of a dihaloaromatic compound (e.g. p-dichlorobenzene) are polymerized in an organic amide solvent (e.g. N-methylpyrrolidone) in the presence of 0.5W 2.4mol of water at 180W235° C until the conversion of the dihaloaromatic compound reaches 50W98mol%. A polyarylene sulfide having a melt-viscosity of 5W 300 poise can be produced by this process. Water is added to the polymerization slurry to attain a water-content of 2.5W7mol per 1mol of the alkali metal sulfide, and the polymerization is continued by raising the temperature of the system to 245W290° C to obtain a polyarylene sulfide having a melt-viscosity of $\geq 1,000$ poise.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-33775

⑬ Int. Cl.⁴
C 08 G 75/02

識別記号
N T X

庁内整理番号
8016-4J

⑭ 公告 昭和63年(1988)7月6日

発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 高分子量ポリアリーレンスルフィドの製造法

⑯ 特 願 昭59-126725

⑰ 公 開 昭61-7332

⑱ 出 願 昭59(1984)6月20日

⑲ 昭61(1986)1月14日

⑳ 発 明 者 飯 塚 洋 福島県いわき市錦町落合1-6
㉑ 発 明 者 岩 崎 隆 夫 福島県いわき市金山町朝日台119
㉒ 発 明 者 甲 藤 卓 之 福島県いわき市中岡町1の1の5
㉓ 発 明 者 椎 木 善 彌 福島県いわき市錦町落合28-1
㉔ 出 願 人 呉羽化学工業株式会社 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号
㉕ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名
㉖ 審 査 官 鈴木 紀 子
㉗ 参 考 文 献 特開 昭59-98133 (J P, A) 特公 昭57-334 (J P, B 2)

1

2

㉘ 特許請求の範囲

1 有機アミド溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させてポリアリーレンスルフィドを得る方法において、この反応を少なくとも下記の二段階で行なうことを特徴とする、溶融粘度が1000ポイズ以上のポリアリーレンスルフィドの製造法(ただし、本発明において溶融粘度は310°Cで剪断速度200(秒)⁻¹で測定したものである)。

- (1) アルカリ金属硫化物1モル当り0.5~2.4モルの水が存在する状態で、180~235°Cの温度で反応を行なつて、溶融粘度5~300ポイズのポリアリーレンスルフィドをジハロ芳香族化合物の転化率50~98モル%で生成させる工程、
- (2) アルカリ金属硫化物1モル当り2.5~7.0モルの水が存在する状態となるように水を添加すると共に245~290°Cの温度に昇温して、溶融粘度が充分上昇するまで上記の反応を継続する工程。

発明の詳細な説明

発明の背景
技術分野

本発明は、高分子量のポリアリーレンスルフィド(以下、PASという)を製造する方法に関する。さらに具体的には、本発明は、アルカリ金属

硫化物とジハロ芳香族化合物との反応の実施の仕方に主要な特徴を有するPASの製造法に関する。

近年、電子機器部材、自動車部品などとしてますます高い耐熱性の熱可塑性樹脂が要求されている。

PASもその要求に応え得る樹脂としての性質を有しているが、このポリフェニレンスルフィドに代表されるPASは分子量の充分高いものが得られ難いという事情があるために、フィルム、シート、繊維などに成形加工するのが極めて難かしいということやその成形物が極めて脆弱であるという大きな問題点があつた。

本発明はこれらの問題点を解決すべく顕著に高分子量のPASを安価に製造する方法を提供するものである。

従来技術

PASの代表的な製造方法としては、N-メチルピロリドン等の有機アミド溶媒中でジハロ芳香族化合物と硫化ナトリウムとを反応させる方法が特公昭45-3368号公報に開示されている。しかし、この方法で製造されたPASは分子量および溶融粘度が低くて、フィルム、シート、繊維などには成形加工することが困難であつた。

このようなところから、高重合度のPASを得るために、上記の方法を改善した方法が種々提案

されている。最も代表的な特公昭52-12240号公報記載のものでは、上記反応系に重合助剤としてアルカリ金属カルボン酸塩を用いている。この方法によれば重合助剤の添加量がアルカリ金属硫化物に対して等モル程度必要とされており、さらにより高重合度のPASを得るためには種々の重合助剤のうちでも高価な酢酸リチウムや安息香酸ナトリウムを多量に使用することが必要であり、従って結果的にPASの製造コストが増大して工業的に不利となると思われる。また、この方法では、重合反応後のPAS回収時の処理排水に多量の有機酸等が混入することになって公害上の問題を生ずるおそれがあり、これを防止するためには多大の費用を必要とすることなど、経済的見地から大きな問題があると思われる。

単に熔融粘度ないし分子量が高ければよいのであれば、PASを軽度酸化して架橋構造を導入する方法が利用できよう。しかし、この方法で得られる高分子量PASは線状性がないので、曳糸性および製膜性が不良である。

発明の概要

要 旨

本発明者らは上記の点に鑑み、熔融粘度が高くても線状のPASを、アルカリ金属カルボン酸塩等の重合助剤を使用することなしに、安価に製造する方法を見出すべくアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物との単純重合系での重合メカニズムを詳細に検討した結果、重合の諸条件中で特に共存水の量と重合温度とを重合前段と重合後段で顕著に異ならせることによって、助剤を用いることなしに著しく高分子量のPASを製造することができることを思いがけずに見出して本発明に到達した。

すなわち、本発明による熔融粘度が1000ポイズ以上のポリアリーレンスルフィドの製造法は、有機アミド溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させてポリアリーレンスルフィドを得る方法において、この反応を少なくとも下記の二段階で行なうこと、を特徴とするものである。

- (1) アルカリ金属硫化物 1 モル当り 0.5～2.4 モルの水が存在する状態で、180～235℃の温度で反応を行なつて、熔融粘度 5～300 ポイズのポリアリーレンスルフィドをジハロ芳香族化合物の

転化率50～98モル%で生成させる工程、

- (2) アルカリ金属硫化物 1 モル当り 2.5～7.0 モルの水が存在する状態となるように水を添加すると共に245～290℃の温度に昇温して、熔融粘度が充分上昇するまで上記の反応を継続する工程。

効 果

- 本発明では、前段重合後に水を追加すると共に、温度を上昇させて所定の含水量と温度で後段重合を行なうことにより、前段重合をそのまま継続したのでは到底得られない1000ポイズ以上の高い熔融粘度を有するPASを得ることに成功したものである。この方法は、特別の助剤を必要としない極めて簡素なものであるため、助剤の使用に基く前記の諸問題は当然に存在せず、経済的にも優れている。得られるPASが高熔融粘度でかつ線状であるため、一般成型品は勿論のこと、すぐれた繊維及びフィルムを得ることができる。

- 更に、本発明によれば、重合終了後PASは顆粒状で得られるため、分離、洗滌等の後処理も容易であると共に樹脂材料としてペレット化工程が不要であるという利点も得られる。すなわち、本発明のもう一つの特徴とも言うべきことは、パール状のPASが得られることである。本発明の方法でも攪拌条件などが適切でないと非球状のものが得られることもあるが、多くの場合は得られるPASは非常に粒径のそろった真球に近いパール状のものである。パール状PASの形成される状態を調べてみると、驚ろくべきことに、例えば特開昭59-1536号公報記載の重合完了後に注水し、冷却する方法などのように、重合終了後に反応系を冷却する過程で造粒されるのではなく、後段重合の比較的初期に熔融したPASがパール状に造粒され、この粒子内で反応が進んで熔融粘度が上るにつれて、粒子同志が融着しない程度にまで硬化し、いわば化学的な造粒であることがわかった。このような知見は、従来未知であると思料されるものである。

- これまで、PASの重合においては、重合系中に水が多量に存在すると加水分解等の望ましくない反応が起るとされており、系中の共存水量を減らすことに努力が払われてきた。通常は、高熔融粘度のPASを得るためには、アルカリ金属硫化物 1 モル当り共存水 1 モル～2 モルにおさえられ

ていた。本発明の方法のように、重合途中で生成PASの溶融粘度が極めて低い段階で多量の水を添加し、且つ重合温度を高めて更に重合を継続させる方法は未だかつて提案されていなかった。共存水に対する当業者らのこれまでの考え方からすれば、本発明の方法はまさに画期的なものと言うことができる。

発明の具体的説明

PASの製造

本発明によるPASの製造法は、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物との反応を特定の条件の下で実施することからなるものである。

アルカリ金属硫化物

本発明で用いられるアルカリ金属硫化物には、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウムおよびこれらの混合物が包含される。これらのアルカリ金属硫化物は、水和物または水性混合物として、あるいは無水の形で、用いることができる。

これらのアルカリ金属硫化物の中では、硫化ナトリウムが最も安価であつて工業的には好ましい。

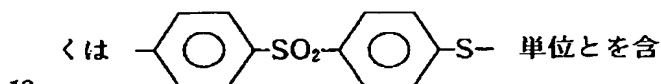
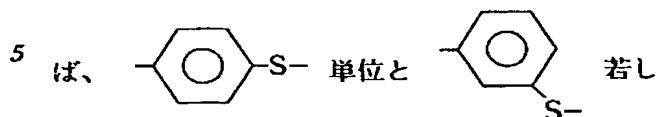
なお、アルカリ金属硫化物中に微量存在することがあるアルカリ金属重硫化物やアルカリ金属チオ硫酸塩と反応させるために、少量のアルカリ金属水酸化物を併用してこれら不純物を除去ないし硫化物への変換を計ることができる。

ジハロ芳香族化合物

本発明で使用するジハロ芳香族化合物としては、例えば特開昭59-22926号公報に記載されているようなジハロ芳香族化合物があり得る。特に、p-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、2, 5-ジクロロトルエン、p-ジブロムベンゼン、1, 4-ジクロロナフタリン、1-メトキシ-2, 5-ジクロロベンゼン、4, 4'-ジクロロビフェニル、3, 5-ジクロロ安息香酸、4, 4'-ジクロロフェニルエーテル、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、4, 4'-ジクロロジフェニルスルフォキシド、4, 4'-ジクロロジフェニルケトンなどが好ましい。なかでも、p-ジクロロベンゼンに代表されるパラジハロベンゼンを主成分とするものが好ましい。

ジハロ芳香族化合物の適当な選択組合せによつて2種以上の異なる反応単位を含む共重合体を得

ることができる。例えば、p-ジクロロベンゼンとm-ジクロロベンゼン若しくはp, p'-ジクロロジフェニルスルホンとを組合せて使用すれ



んだ共重合体を得ることができる。

なお、本発明によるPASは上記ジハロ芳香族化合物の重合体であるが、生成重合体の末端を形成させあるいは重合反応しない分子量を調節するためにモノハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくてもよい）を併用することも、分岐または架橋重合体を形成させるためにトリハロ以上のポリハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくてもよい）を併用することも、可能である。これらのモノハロまたはポリハロ化合物が芳香族化合物である場合の具体例は、上記具体例のモノハロまたはポリハロ誘導体として当業者にとって自明であろう。具体的には、たとえば、ジクロロベンゼンに若干量のトリクロロベンゼンを組合せて使用すれば、分枝をもつたフェニレンスルフィド重合体を得ることができる。もつとも、繊維、フィルム等を得るには、PASは実質的に線状であることが好ましく、分枝の程度は少ないことが好ましい。

重合溶媒

30 本発明の重合反応において使用する有機アミド溶媒（有機尿素を含む）としては、N-メチルピロリドン（NMP）、N-エチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルカプロラクタム、テトラメチル尿素、ヘキサメチルりん酸トリアミド等及びこれらの混合物をあげることができる。これらのうちでは、N-メチルピロリドンが特に好ましい。重合溶媒としての有機アミドは、非プロトン化合物であることが望ましい。

40 有機アミド溶媒の使用量は、アルカリ金属硫化物1モルあたり0.2～5リットルの範囲が好ましい。

重 合

(1) 定義

本発明による重合は、重合反応系に存在する水の量および反応温度に関して異なる少なくとも二段階で行なわれる。ここで、「少なくとも二段階」ということは、この二段階の組合せに基因する本発明の効果が実現される限り、これらの二工程の前、後または中間に補助的な工程を附加してもよいことを意味するものである。

(2) 前段重合

さて、本発明での第一の工程では、換言すれば前段重合では、アルカリ金属硫化物 1 モル当り、0.5 モル～2.4 モルの水を含む重合反応系で、180℃～235℃の温度で、重合反応系中のジハロ芳香族化合物の転化率が50モル%～98モル%になるまで重合を行なつて、熔融粘度 5～300 ポイズの PAS を得る（本発明において熔融粘度は310℃で

実施に際しては、先ず、有機アミド溶媒に、望ましくは不活性ガス雰囲気下に、常温～130℃の範囲でアルカリ金属硫化物およびジハロ芳香族化合物を加えて、所定の温度に昇温して反応させる。ここで、アルカリ金属硫化物中の含有水量が所定の量より少ない場合には、必要量を添加補充する。多過ぎる場合には、当業者らにとって公知の方法、すなわち、ジハロ芳香族化合物を添加する前に溶媒（およびアルカリ金属硫化物）を150℃から210℃程度まで昇温しながら常圧下に水の不必要量を系外に追い出す。この際、水を除去し過ぎた場合には、不足分を添加補充すればよい。重合系の共在水量は仕込みアルカリ金属硫化物 1

$$\text{転化率} = \frac{\text{DHA仕込量 (モル)} - \text{DHA残存量 (モル)}}{\text{DHA仕込量 (モル)} - \text{DHA過剰量 (モル)}} \times 100$$

(i) (1) の以外の場合

$$\text{転化率} = \frac{\text{DHA仕込量 (モル)} - \text{DHA残存量 (モル)}}{\text{DHA仕込量 (モル)}} \times 100$$

前段重合から後段重合への切換え時点で、PASの熔融粘度は5ポイズ以上かつ300ポイズ以下であるべきである。10ポイズ以上かつ200ポイズ以下であれば、熔融粘度1000ポイズ以上の高重合度のPASを得るのにより適している。5ポイズ未満では後段重合時に共存水量を増すか重合温度を下げる必要があるので、重合系の分解および反応速度の低下が起り易い。300ポイズを超える

*に、1.0モル～2.0モルの範囲は高分子量のPASを得やすい。0.5モル未満では生成PASの分解等望ましくない反応が起るし、一方2.4モルを超過する場合にも重合速度が著しく小さくなつたり、系が分解したりするおそれがあるので、いずれも好ましくない。

前段重合は、180℃乃至235℃で行なわれる。温度が低すぎると速度が遅すぎるし、235℃をこえると後段重合で1000ポイズ以上のPASになりが

たい。ジハロ芳香族化合物の使用量はアルカリ金属硫化物 1 モル当り0.9モル～1.1モルの範囲が望ましく、特に0.98モル～1.05モルの範囲が高分子量のPASを得るのに好ましい。0.9モル未満または1.1モルを超過する場合は、加工に適した高粘度のPASを得難いので好ましくない。

前段重合の終点、すなわち前段重合から後段重合に切り換える時点は、系内のジハロ芳香族化合物の転化率が50モル%～98モル%に達した時点である。転化率が50モル%未満では後段重合の際分解等望ましくない反応が起る。逆に、転化率が98モル%を超過すると、後段重合を行なつても高重合度のPASを得難い。転化率85モル%～95モル%程度が、安定に高重合度のPASが得られるので好ましい。

ここで、ジハロ芳香族化合物の転化率は、以下の式で算出したものである。

(1) ジハロ芳香族化合物（DHAと略記する）をアルカリ金属硫化物よりモル比で過剰に添加した場合

と、共存水量を減らすか重合温度を上げる必要があり、それぞれポリマー収率の低下および重合系の分解が起るので好ましくない。

(3) 後段重合

本発明での第二の重合では、換言すれば後段重合では、前段重合スラリーに水を添加して重合系中の全水量を仕込アルカリ金属硫化物 1 モル当り2.5モル～7.0モルにし、245℃～290℃に昇温し

て、重合を継続する。得られるPASの加工性上及びその成形物の物性上から、後段重合によつて熔融粘度1000ボイズ以上のPASが得られるまで重合を継続することが望ましい。

系中の全水量が2.5モル未満、または7.0モルを超えると、生成PASの熔融粘度が低下する。特に、3.5モル～5.0モルの範囲で後段重合を行なうと、高熔融粘度のPASが得られ易いので好ましい。また、重合温度が245℃未満では低熔融粘度のPASしか得られない。一方、290℃を越えると、生成PASや重合溶媒が分解するおそれがある。特に、250℃～270℃の範囲が高熔融粘度のPASが得られ易いので好ましい。

本発明での後段重合段階は前段で生成したPASの単なる分別・冷却による造粒の工程ではなく、前段PASに著るしい熔融粘度の上昇を起させるためのものである。この際、重合反応によるPASの熔融粘度上昇の結果として、PASが固くなり、造粒も付随的に起る。熔融粘度が5倍以上、特に10倍以上に上昇させることが、この造粒の点からは好ましい。従つて、後段重合の重合時間はこの点から定まるのであり、具体的には0.5～20時間程度ということになる。重合時間が短かすぎると低熔融粘度のPASしか得られず、逆に長すぎても系の分解が起る。好ましい重合時間は1～15時間、特に好ましい重合時間は3～10時間、である。

前段重合から後段重合への切換えは、前段重合で得られたスラリーを別の反応容器に移して後段重合条件に服させることによつて行なつてもよいし、前段重合と後段重合とを同一の反応容器中で重合条件を変更することによつて行なつてもよい。水を添加する時期は前段重合後であり、水を添加すると共に245～290℃の温度に昇温して上記の反応を継続する。水も添加すると共にということは、後段重合の温度に昇温する前か、昇温途中か、あるいは後段重合の温度に昇温した後のいずれであつてもよいことを意味する。共存水の少ない状態で後段重合の温度に長時間保つたのち水を添加したのでは、高熔融粘度のPASが得られないので好ましくない。

(4) 後処理

本発明の重合方法における後処理は、常法によつて行なうことができる。すなわち、後段重合反

応の終了後、冷却した生成物スラリーをそのままあるいは水分などで稀釈したから汙別し、水洗汙別を繰り返して乾燥することにより、PASを得ることができる。

5 生成PAS

本発明の方法により得られるPASは、1000ボイズ以上の高熔融粘度をもちかつ実質的に線状なので、強靱な耐熱性フィルム、シート、繊維等に極めて容易に成形加工することができる。さらにまた、このPASは射出成形、押出成形、回転成形などによつて種々のモールド物に加工することができるが、これは肉厚のものであつてもクラックが入り難い。

更に本発明の重合体にカーボン黒、炭酸カルシウム粉末、シリカ粉末、酸化チタン粉末等の粉末状充填材、又は炭素繊維、ガラス繊維、アスベスト、ポリアラミド繊維などの繊維状充填剤を充填して使用することができる。

本発明はまたポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリアリーレン、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリスチレン、ABSなどの合成樹脂の一種以上を混合して使用することもできる。

実験例

25 実施例 1

(1) 前段重合

20リットルオートクレーブにN-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略記する）11.0kgと46.02重量%の Na_2S を含む $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水塩結晶（長尾ソーダ社製）4.239kg（ Na_2S として25.0モル）を仕込、窒素雰囲気下に約2時間かけて攪拌しながら徐々に203℃まで昇温して、水1.585kg、NMP1.96kgおよび0.58モルの H_2S を留出させた。この場合、系中の水の量は Na_2S 1モル当り約1.6モルになつている。

130℃まで冷却したのち、パラジクロロベンゼン（以下p-DCBと略記する）3.59kg（24.42モル）とNMP3.17kgとを加えて210℃で10時間重合させて、前段重合スラリー（S-1）を得た。

スラリー中の残存p-DCB量をガスクロマトグラフ法によつて求め、前記の転化率を算出する式(1)に従つてp-DCB転化率を求めた。転化率は95.0モル%であつた。

スラリー100gをとり、そのまま吸引汙過して

液状成分を除去した。次いで固形分を約1kgの脱イオン水中に分散させ、再度吸引濾過して、生成PPSを洗浄した。この様な操作を3回くり返したのち、100℃で2時間乾燥して（空気雰囲気下）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）粉を得た。これを予熱なしに320℃で30秒間熔融プレスして得たプレスシートについて、高化式フローテスター（島津製作所製）を用いて310℃（予熱5分）で熔融粘度を測定した。剪断速度200sec⁻¹に換算して105ボイズであつた。

(2) 後段重合

スラリー（S-1）754g（仕込Na₂S1モル相当）を1リットルオートクレーブに仕込み、水52.2g（全水量として4.5モル/Na₂S1モルになる）を添加し、窒素雰囲気下に250℃に昇温して10時間重合させた。p-DCBの転化率は99.0%であつた。冷却後、孔眼寸法約0.1mmの篩でパール状PPSをNMP、PPSオリゴマー等から篩別した。次いで、脱イオン水でくり返し洗浄したのち、100℃で3時間乾燥して、下記のような粒度分布（水篩法による）をもつPPSを得た。収率は約84%であつた。ここで言う収率とは、重合モノマーが全て高重合のPASに転化したと仮定した量（理論量）に対する回収されたパール状PASの割合である。

粒径 0.35mm以下	0	重量%
〃 0.35~0.42	0.2	〃
〃 0.42~0.71	13.5	〃
〃 0.71~1.00	52.2	〃
〃 1.00~1.41	34.1	〃
〃 1.41mm以上	0	〃

得られたパール状PPSの見掛比重は43g/dlであつた。また、熔融粘度は5000ボイズであつた。

実施例 2~8

S-1のスラリーを用いて実施例1と同一の操作で重合時間を1~15時間の範囲で変えて後段重合を行なつた（実施例2~5）。また、S-1のスラリーを用い、添加水分の量を変えて共存水量としてH₂O/Na₂Sモル比3.0~5.0の範囲で後段重合を行なつた（実施例6~8）。いずれの場合にも、熔融粘度の高いパール状のPPSが得られた。結果は、まとめて表-2に示す通りである。

実施例 9~19

実施例1の前段重合とほぼ同様の方法により、

モル比（p-DCB/Na₂Sモル比）、共存水量（H₂O/Na₂Sモル比）、仕込濃度（NMP1kg中のNa₂Sモル数）、重合温度、重合時間を変えて、各種前段スラリー（S-2~7、S-10~14）を得た。それぞれについて転化率および生成PPSの熔融粘度を求めた。重合条件、結果は、表-1に示した通りである。

次に、これらのスラリーを用い、後段重合条件を表-2に示すように変えて、後段重合を行なつた。結果は、表-2に示す通りであつた。いずれの場合にも、高熔融粘度でほとんどの場合パール状の粒子を得ることができた。

比較例 1

前段重合スラリー（S-1）754gを1リットルオートクレーブに仕込み、水は添加せずに、窒素雰囲気下に250℃で10時間後段重合を行なつた。

冷却後、吸引濾過してPPSをNMPから分離した。次いで、このPPSを脱イオン水でくり返し洗浄したのち、100℃で5時間乾燥して、微粉状のポリマーを得た。収率98%、熔融粘度80ボイズ、見掛比重は12g/dlであつた（結果を表2にまとめてある）。

比較例 2

前段重合スラリー（S-1）754gを1リットルオートクレーブに仕込み、水を115.2g添加し（全水量8.0モル）、窒素雰囲気下に235℃で10時間後段重合を行なつた。

冷却後、比較例1と同様にしてPPSを回収した。細かい砂状のポリマーが得られた。収率97%、熔融粘度は410ボイズであり、後段重合で水が多すぎると熔融粘度が高くなることが判る（結果を表2に示してある）。

比較例 3

共存水の量をNa₂S1モル当り2.5モルとした以外は、実施例1とほとんど同じ手順で210℃で10時間重合を行なつて、前段重合スラリー（S-8）を得た。転化率89.8%、前段PPSの熔融粘度は5ボイズ以下であつた（結果を表1にまとめてある）。

このスラリー770gを1リットルオートクレーブに仕込み、水36gを追加して、窒素雰囲気下に250℃で10時間後段重合を行なつて、顆粒状のPPSを得た。収率78%、PPSの熔融粘度は430ボイズであつた。前段重合の水量が多すぎると熔融

粘度が高くならず、また後段重合後のスラリーは悪臭がして分解臭みであつた（結果を表 2 にまとめてある）。

比較例 4

20 リットルオートクレープに NMP 12.0 kg、46.02 重量%の Na_2S を含む $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水塩結晶 4.07 kg (Na_2S として 24.0 モル)、p-DCB 3.705 kg (25.20 モル) を仕込み、水抜きせずに窒素雰囲気下に 210°C で 20 時間反応させて、前段重合スラリー (S-9) を得た。転化率は、83.0%、前段で得られた PPS の溶融粘度は 5 ボイズ以下であつた（結果を表 1 にまとめてある）。

このスラリー (S-9) 824 g を 1 リットルオートクレープに仕込み、窒素雰囲気下に 250°C で 10 時間後段重合を行なつたところ、分解が起つて、重合は進行しなかつた。少量得られた顆粒状 PPS の溶融粘度は、20 ボイズ以下であつた（結果を表 2 にまとめてある）。

比較例 5

比較例 4 で得た前段重合スラリー (S-9) 824 g を 1 リットルオートクレープに仕込み、水は添加せずに、窒素雰囲気下に 210°C で更に 30 時間重合を行ない、結局、 Na_2S 1 モル当り約 5.1 モルの共存下の存在下に 210°C で通算 50 時間重合を行なつたところ、反応液は悪臭がして分解していた。少量回収された PPS の溶融粘度は、20 ボイズ以下であつた。

比較例 6

前段重合スラリー (S-5) 898 g (Na_2S 仕込量 1.2 モル相当) を 1 リットルオートクレープに仕込み、窒素雰囲気下に 250°C で昇温して 5 時間重合を行なつて、反応を完結させた。冷却後、150 g をサンプリングし、転化率を算出する式 (I) に従つて転化率および生成 PPS の溶融粘度を求めた。

転化率 99.2 モル%

PPS の溶融粘度 82 ボイズ

次いで、残りのスラリーに水 57.6 g を添加し (全量で 4.5 モル)、窒素雰囲気下に 250°C に再昇温して、10 時間反応させて、砂状ないし顆粒状の PPS を得た。収率 68%、見掛け比重 31 g/dl、溶融粘度 900 ボイズであつた。粒度分布は、次に示す通りであつた。

粒径 0.105 mm 以下

0 重量%

# 0.105~0.35	24.3 //
# 0.35~0.42	12.7 //
# 0.42~0.71	43.5 //
# 0.71~1.00	10.8 //
# 1.00~1.41	5.0 //
# 1.41 mm 以上	3.7 //

前段重合で転化率が余りに大となると、本発明の条件で後段重合しても溶融粘度は大とならない。

10 実施例 20

10 リットルオートクレープの NMP 4500 g と、46.02 重量%の Na_2S を含む $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水塩結晶 1696 g (Na_2S として 10 モル) とを仕込み、窒素雰囲気下に徐々に 202°C まで昇温しながら水 683 g、NMP 417 g および 0.31 モルの H_2S を留出させた。この場合、系中の水の量は Na_2S 1 モル当り約 1.33 モルである。130°C まで冷却後、p-DCB 1439 g (p-DCB/ Na_2S モル比 1.01/1.00) と NMP 762 g とを加え、210°C で 10 時間重合を行なつて、前段重合スラリーを得た。これを少量サンプリングして調べたところ、転化率は 93.5%、生成 PPS の溶融粘度は約 100 ボイズであつた。

次いで、この前段重合スラリーを冷却せずに、水 466 g を窒素で圧入し (全水量として、 Na_2S 1 モル当り 4.0 モルになる)、260°C に昇温して 10 時間後段重合を行なつた。p-DCB の転化率は 99.4% であつた。以下、実施例 1 と同様にパール状の PPS を回収した。ポリマー収率 86%、溶融粘度 7400 ボイズであつた。

30 比較例 7

前段重合スラリー (S-1) 754 g を 1 リットルオートクレープに仕込み、水は添加せずに (全水量は Na_2S 1 モル当り 1.6 モル)、窒素雰囲気下に 250°C に昇温して 5 時間重合を継続して、反応を完結させた。次いで、冷却せずに、水 52.2 g を窒素ガスで圧入した。温度は一旦約 220°C まで低下したが、更に加熱して 250°C まで回復したところで、ただちに加熱を中止し、冷却した (冷却造粒法)。実施例 1 と同様の操作で回収を行なつて、顆粒状 (非球状) の PPS を得た。p-DCB の転化率 99.3%、収率 70%、PPS の溶融粘度 260 ボイズであつた。なお、得られた PPS の粒度分布は、比較例 6 のものに類似していた。

比較例 8

Na₂S1モル当り1.6モルのH₂Oを含む条件で210℃/10時間の重合を行なつて得たスラリー（S-1）754gを1リットルオートクレーブに仕込み、水52.2g（全水量としてNa₂S1モル当り4.5モルになる）を添加し、窒素雰囲気下に室温から250℃まで約1時間かけて昇温した。250℃に到達後、ただちに冷却した。p-DCBの転化率は95.8%であつた。以下、実施例1と同様に後処理を行なつた。顆粒状（非球状）のPPSが得られた。ポリマー収率は約68%、熔融粘度は400ポイズであつた。

実施例 21

実施例1と全く同じ条件で前段重合を行ない、

250℃で10時間後段重合を行なつた。次いで、攪拌を止めたまま250℃に30分間保つたのち、攪拌を止めた状態で約2時間かけて室温まで冷却した。以下、実施例1と全く同様の後処理を行なつて、ほぼパール状のPPSを得た。収率83%、熔融粘度5400ポイズであつた。

得られたPPSの粒度分布は実施例1とほぼ同じであり、個々の粒子は偏平になつたり融着したりしていなかつた。従つて、パール状の粒子は後段重合後の冷却の過程でできてくるのではなく、後段重合中に形成されて、徐々に融着しない程度に硬化していくものと考えられる。

表1 前段重合スラリー

スラリー	重 合 条 件					前段転化率 (モル%)	生成ポリマーの粘度 η _i	備考
	仕込濃度 (Na ₂ Sモル/ 1kgNMP)	モノマー比 (P-DCB/ Na ₂ Sモル比)	共存水量 (H ₂ O/ Na ₂ Sモル比)	重合温度 (℃)	重合時間 (時間)			
S-1	2.00	1.00	1.6	210	10	95.0	105	実施例
2	〃	〃	〃	〃	5	90.8	50	〃
3	〃	〃	〃	〃	20	96.7	250	〃
4	〃	〃	1.1	〃	10	95.6	125	〃
5	〃	1.02	1.3	〃	10	96.0	94	〃
6	〃	1.00	1.4	〃	10	95.7	84	〃
7	〃	〃	2.0	〃	10	95.1	45	〃
8	〃	〃	2.5	〃	10	89.8	<5	比較例
9	〃	1.05	5.1	〃	20	83.0	<5	〃
10	〃	1.00	1.4	〃	1	56.4	5	実施例
11	〃	〃	〃	〃	3	77.3	5	〃
12	〃	1.01	1.5	220	5	92.4	45	〃
13	〃	〃	〃	230	5	94.5	35	〃
14	2.50	1.01	1.4	210	10	93.2	40	〃

表2 後段重合結果

No.	後段重合条件					後段 転化 率	収率	熔融粘度 η_z (ポイズ)	η_z/η_f	備 考
	前段 スラ リー	P-DCB/ Na ₂ Sモ ル比	共存水 量 (H ₂ O/ Na ₂ Sモ ル比)	重合 温度 (°C)	重合 時間 (時間)					
実施例 1	S-1	1.00	4.5	250	10	99.0	84	5000	[48]	パール状
〃 2	〃	〃	〃	〃	1	97.4	72	1300	[12]	〃
〃 3	〃	〃	〃	〃	3	98.6	74	2100	[20]	〃
〃 4	〃	〃	〃	〃	5	98.6	79	3060	[29]	〃
〃 5	〃	〃	〃	〃	15	99.3	82	4800	[46]	〃
比較例 1	〃	〃	1.6	〃	10	99.6	98	80		微 粉
実施例 6	〃	〃	3.0	〃	〃	98.9	78	3200	[30]	パール状
〃 7	〃	〃	4.0	〃	〃	98.9	83	4500	[43]	〃
〃 8	〃	〃	5.0	〃	〃	99.1	85	3400	[32]	〃
比較例 2	〃	〃	8.0	235	10	98.7	97	410		細砂状
実施例 9	S-2	〃	4.5	250	10	98.7	79	3300	[66]	パール状
〃 10	S-3	〃	〃	〃	〃	99.5	79	3800	[15]	顆粒状(非球)
〃 11	S-4	〃	〃	〃	〃	99.0	83	5000	[40]	パール状
〃 12	S-5	1.02	〃	〃	〃	99.2	86	3500	[37]	〃
〃 13	S-6	1.00	〃	〃	〃	98.9	82	7000	[83]	〃
〃 14	S-7	〃	〃	〃	〃	98.9	83	5600	[124]	〃
比較例 3	S-8	〃	〃	〃	〃	98.5	78	430		顆粒状(非球)、 分解
〃 4	S-9	1.05	5.1	〃	〃	98.8	—	<20		顆粒状(非球)、 分解
実施例15	S-10	1.00	4.5	〃	〃	98.4	69	1800	[360]	顆粒状、分解の 徴候かすかに有
〃 16	S-11	〃	〃	〃	〃	98.6	81	2100	[420]	パール状、分解 の徴候かすかに 有
〃 17	S-12	1.01	4.5	260	10	99.3	86	6000	[133]	パール状
〃 18	S-13	1.01	4.5	260	10	99.3	85	5200	[149]	〃
〃 19	S-14	1.01	4.0	255	10	99.2	87	3000	[75]	〃

(*) (η_z/η_f): 後段重合による熔融粘度上昇倍率

昭和59年特許願第126725号(特公昭63-33775号、昭63. 7. 6発行の特許公報3(3)-60[823]号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

Int. Cl.⁵
C 08 G 75/02

特許第1645202号
識別記号 庁内整理番号
N F X 7167-4 J

記

1 「特許請求の範囲」の項を「1 有機アミド溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロベンゼンを主成分とするジハロ芳香族化合物とを反応させてポリアリーレンスルフィドを得る方法において、この反応を少なくとも下記の二段階で行なうことを特徴とする、熔融粘度が1000ポイズ以上のポリアリーレンスルフィドの製造法(ただし、本発明において熔融粘度は310℃で剪断速度200(秒)⁻¹で測定したものである)。

(1) 仕込アルカリ金属硫化物1モル当り0.5~2.4モルの水が存在する状態で、180~235℃の温度で反応を行なつて、熔融粘度5~300ポイズのポリアリーレンスルフィドをジハロ芳香族化合物の転化率50~98モル%で生成させる工程、

(2) 仕込アルカリ金属硫化物1モル当り2.5~7.0モルの水が存在する状態となるように水を添加すると共に245~290℃の温度に昇温して、熔融粘度が充分上昇するまで上記の反応を継続する工程。」と補正する。

2 第3欄36~37行「ジハロ…化合物」を「ジハロベンゼンを主成分とするジハロ芳香族化合物」と補正する。

3 同欄41行「(1)」の次に「仕込」を挿入する。

4 第4欄2行「(2)」の次に「仕込」を挿入する。

5 第5欄29~32行「本発明…特に、」を「アルカリ金属硫化物と反応させるジハロ芳香族化合物としては、例えば特開昭59-22926号公報に記載されているような、」と補正する。

6 同欄40行「などが好ましい。なかでも、」を「などがあるが、本発明では、ジハロベンゼンを主成分とするジハロ芳香族化合物を使用し、特に、そのなかでも、」と補正する。

7 第6欄12~13行「上記…化合物」を「上記ジハロベンゼンを主成分とするジハロ芳香族化合物」と補正する。

8 第7欄10行「前段重合では、」の次に「仕込」を挿入する。

9 第10欄34行「水の量は」の次に「仕込」を挿入する。

10 第11欄14行「4.5モル/」の次に「仕込」を挿入する。